

**Dr hab. inż. Marcin Środa, prof. AGH**

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

al. A. Mickiewicza 30, paw. A3, pok. 213

30-059 Kraków

email: msroda@agh.edu.pl

Tel. 12 617 25 21

## **RECENZJA**

### **rozprawy doktorskiej mgr inż. Artura Frąckowiaka pt. „Synteza i właściwości roztworów stałych o strukturze faz $M_8V_{10}W_{16}O_{85}$ , gdzie $M = Fe$ i $Al$ ”**

#### **1. Podstawa opracowania recenzji**

Podstawą opracowania recenzji jest pismo (ZUT/RDICH/43/2024 z dnia 4.09.2024 r.) Pani prof. dr hab. inż. Zofii Lendzion-Bieluń – Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

#### **2. Wprowadzenie**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Piotra Tabero, prof. ZUT, dotyczy otrzymywania faz o ogólnym wzorze  $M_8V_{10}W_{16}O_{85}$ , a w szczególności  $Fe_8V_{10}W_{16}O_{85}$  i  $Al_8V_{10}W_{16}O_{85}$  (w dalszym tekście oznaczone odpowiednio jako Fe8 i Al8) oraz ich izostrukuralnych odpowiedników o charakterze roztworów stałych, zawierających Zn, Ti, Ni, Ga i Cr. Podjęte badania miały na celu dokładne określenie ich struktury, tj. parametrów komórki elementarnej, pozycji jonów żelaza w sieci krystalicznej i na tej podstawie potwierdzenie struktury blokowej tych faz. Tematyka pracy wiąże się z intensywnymi obecnie badaniami dotyczącymi magazynowania energii elektrycznej, prowadzącymi do podniesienia pojemności i zwiększenia szybkości ładowania magazynów energii. Z tego punktu widzenia praca łączy aspekt naukowy (poznawczy) z użytkarnym i wpisuje się całościowo w obszar inżynierii chemicznej. Poszukiwanie nowych, o lepszych parametrach użytkowych materiałów, na bazie których może postępować rozwój układów dla „zielonej energetyki”, jest wyzwaniem naszych czasów, nie tylko w kontekście postępu cywilizacyjnego, ale przede wszystkim, dla zapewnienia ochrony środowiska. Autor w rozprawie przedstawił badania w zakresie możliwości otrzymywania faz, które wchodziłyby w skład projektowanych elektrod, oraz ich wybranych właściwości. Praca obejmowała struktury blokowe, które otrzymywał różnymi metodami tj. poprzez spiekanie z użyciem różnych substratów, syntezę mechanochemiczną i z użyciem wodnych roztworów. Doktorant starał się

określić wpływ tych metod na strukturę i właściwości uzyskanych faz. Badania strukturalne przeprowadził w oparciu o metodę XRD, wykorzystując do udokładnienia struktur analizę Rietvelda, spektroskopię w podczerwieni FTIR, spektroskopię Mössbauera oraz rentgenowską spektrometrię fotoelektronów XPS. Badania trwałości termicznej wykonał stosując różnicową analizę termiczną (DTA) i analizę termogramimetryczną (TG). Badania właściwości elektrycznych głównych faz Fe<sub>8</sub> i Al<sub>8</sub> przeprowadził metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), a mikrostruktura otrzymanego kompozytu elektrodowego została zobrazowana za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego.

### 3. Ogólna charakterystyka pracy

W przedstawionej do recenzji pracy zastosowano tradycyjny podział jej treści obejmujący: wstęp, część literaturową, cel i zakres pracy, część doświadczalną, wyniki badań, podsumowanie i wnioski. W końcowej części pracy Autor zamieścił liczący 56 pozycji spis rysunków oraz liczący 21 pozycji spis tabel. Ostatnim rozdziałem jest wykaz literatury zawierający 191 odwołań. Praca liczy 113 stron z dobrze wyważoną częścią literaturową, która stanowi ok. 1/3 objętości pracy.

Cytowana literatura zawiera prace aktualne, opublikowane w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Nieznaczna liczba cytowań starszych (ok. 5%) może świadczyć nie tylko o odpowiednim doborze prac przez Doktoranta, ale również o tym, że obszar badawczy jest stosunkowo nowy. Na podkreślenie zasługuje brak odniesień do źródeł internetowych, tak często wykorzystywanych ze względu na łatwość dostępu, a jednocześnie rzadko weryfikowanych treści przez młodych naukowców.

W części literaturowej Doktorant przedstawia parametry ogniwa elektrochemicznego i opisuje jego rozwój od pierwszego ogniwa galwanicznego Alessandro Volta z początku XIX w. do obecnie rozwijanych akumulatorów bazujących na odwracalnych ogniwach litowo-jonowych. Tym ostatnim Autor poświęcił najwięcej uwagi, opisując wpływ warstwowych materiałów katodowych oraz materiałów anod na parametry pracy ogniw. W opisie uwzględnił rolę budowy wewnętrznej faz krystalicznych, rodzaj wprowadzanych domieszek na uzyskiwane pojemności, potencjał i liczbę cykli ładowania. Szczegółowo opisał materiały o strukturze blokowej, które są potencjalnym komponentem do produkcji anod. W rozdziale 2.2 został omówiony stan wiedzy dotyczący trójskładnikowego układu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> i możliwości wprowadzenia w miejsce żelaza atomów glinu.

Autor, podsumowując zebrane dane literaturowe, wyznacza kierunek swoich badań, koncentrując się na otrzymaniu analogów fazy Fe<sub>8</sub> oraz roztworów stałych Fe<sub>8</sub>-xAl<sub>x</sub> i zbadaniu wpływu substratów oraz procesu syntezy na tworzenie się faz Fe<sub>8</sub> i Al<sub>8</sub> oraz ich roztworów stałych, co przedstawia jako główny temat pracy doktorskiej.

Stwierdzam, że część literaturowa ściśle wiąże się z tematem pracy doktorskiej. Jest dobrze opracowana i pozwala na przemyślane podejście do dalszych badań.

W części doświadczalnej Autor podaje informacje o metodach pomiarowych, które wykorzystuje w swoich badaniach, uwzględniając rodzaj aparatury i warunki pomiarowe. Część pomiarów wykonuje w ramach współpracy z zaprzyjaźnionymi jednostkami: Uniwersytetem Eötvös Loránd w Budapeszcie – spektroskopia Mössbauera, Wydziałem Inżynierii Materiałowej

i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie – spektroskopia impedancyjna EIS, Wydziałem Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej – wytworzenie katody na bazie Fe8. Taka współpraca jest cenna, ponieważ prowadzi do rozwoju naukowego Doktoranta.

Do opisu struktury otrzymanych faz stosuje metody obliczeniowe pozwalające na uzyskanie stałych sieciowych. Do udokładnienia struktury wykorzystuje metodę Rietvelda. Na tej podstawie może również wyznaczyć rozszerzalność liniową i objętościową, analizując zmiany parametrów komórki elementarnej w funkcji temperatury i składu.

W rozdziale 4.3 Doktorant, za pomocą metody XRD, wyznacza rodzaj fazy dla użytych substratów.

Część eksperymentalna związana z otrzymaniem materiałów o ogólnym wzorze  $M_{34}O_{85}$  jest obszerna. Opiera się o 23 reakcje z czego 19, jak podaje Doktorant, nie były do tej pory analizowane w literaturze. Część z tych reakcji jest dwuetapowa i wymagała syntezy złożonych substratów poprzez proces wstępnej obróbki termicznej, a część z zastosowaniem reakcji w roztworach. To pozwoliło na uzyskanie obszernego materiału badawczego.

Badania strukturalne otrzymanych faz Autor rozpoczyna od udokładnienia struktur Fe8 i Al8 metodą Rietvelda w oparciu o uzyskane dyfraktogramy. Podpiera się jednocześnie wynikami metody XPS, potwierdzając przyjęte stopnie utlenienia dla jonów żelaza, glinu, wanadu i wolframu oraz spektroskopią Mössbauera dla określenia trzech pozycji jonów żelaza i stopnia ich obsadzenia. Idąc dalej, udokładnia stopień obsadzenia dla jonów  $V^{5+}$  i  $W^{6+}$ . Następnie przeprowadza podobną analizę dla fazy Al8. Uzyskane satysfakcjonujące wartości współczynników dopasowania stanowią o osiągnięciu pierwszego celu pracy. Można zauważyć, że analiza XRD jest mocną stroną Doktoranta.

Następnie Doktorant koncentruje się na opracowaniu optymalnej procedury syntezy faz Fe8 i Al8 w oparciu o różne substraty i obróbkę termiczną, co przedstawia w rozdziale 5.3. Stosuje również alternatywną metodę syntezy z roztworów wodnych. W oparciu o poszerzenie refleksów, wykorzystując wzór Scherrera, określa wpływ syntezy na wielkość tworzących się krystalitów.

W rozdziale 5.4 został opisany eksperyment syntezy za pomocą metody mechanochemicznej. Analizując wyniki badań XRD i FTIR Doktorant stwierdził, że tą metodą nie można otrzymać fazy Fe8.

Rozdział 5.6 poświęcony jest wpływowi domielania substratów oraz materiału mielników i misy młyńska na tworzenie się faz w procesie syntezy temperaturowej.

Kolejny etap pracy, omówiony w rozdziałach 5.6 i 5.7 dotyczył otrzymania faz  $M_8V_{10}W_{16}O_{85}$  w oparciu o Ni, Ti, Zn, Cr, Ga. Autorowi nie udało się otrzymać czystych fazy, podjął jednak badania roztworów stałych w oparciu o fazę Fe8 i Al8 z udziałem chromu i galu oraz Al8 z molibdenem, który był wprowadzany kosztem wolframu. Autor przeprowadził wskaźnikowanie uzyskanych dyfraktogramów oraz określił trwałość termiczną w oparciu o określenie temperatury topienia metodą DTA. Na podstawie widm FTIR przedstawił dość ogólną charakterystykę zmian w strukturze spowodowanej tworzeniem się roztworu stałego.

Przeprowadzając badania metodą wysokotemperaturowej analizy XRD Doktorant wyznaczył wartości współczynników rozszerzalności termicznej faz Fe8, Al8 i ich roztworów stałych,

pokazując zmiany w obrębie parametrów komórki elementarnej wywołane zarówno temperaturą jak i substytucją jonów żelaza przez jony glinu.

W rozdziale 5.9 Autor przedstawił pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej EIS dla głównych faz Fe<sub>8</sub> i Al<sub>8</sub>, wykazując znaczne różnice w przewodności właściwej między tymi fazami. Badania te pozwoliły wytypować fazę Fe<sub>8</sub> jako składnik kompozytowej elektrody, która została następnie poddana procesowi litowania. Analiza tego procesu za pomocą obrazowania SEM i pomiarów XRD została przedstawiona w rozdziale 5.10. Szkoda, że pomiarów impedancyjnych nie przeprowadzono po procesie litowania oraz dla przygotowanej elektrody.

Rozdział 6 zatytułowany „Podsumowanie” jest typowym streszczeniem wszystkich działań podjętych przez Doktoranta. Natomiast we wnioskach (rozdział 7) Autor nakreśla dalsze kierunki badań nad materiałami elektrod w akumulatorach Li-ion.

W podsumowaniu ogólnej charakterystyki rozprawy stwierdzam, że podjęty temat należy uznać za aktualny i pozwalający na poszerzenie wiedzy o otrzymywaniu złożonych materiałów. Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr inż. Artura Frąckowiaka stanowi oryginalne opracowanie wnoszące nowe elementy naukowe i poznawcze w zakresie złożonych struktur o charakterze blokowym.

#### **4. Szczegółowa charakterystyka rozprawy doktorskiej**

Opiniowana rozprawa doktorska pt. „Synteza i właściwości roztworów stałych o strukturze faz M<sub>8</sub>V<sub>10</sub>W<sub>16</sub>O<sub>85</sub>, gdzie M = Fe i Al” stanowi spójne opracowanie wpisujące się w obszar inżynierii chemicznej. Część literaturowa ściśle powiązana jest z tematyką podjętą przez Doktoranta. Napisana jest zwięzłym językiem, mającym formę skondensowaną, ale jednocześnie przekazującą istotne informacje na temat rozwoju ogniw elektrochemicznych i stosowanych w nich faz. Jest to dobry punkt wyjścia do określenia celu pracy naukowej, którym jest potwierdzenie blokowej struktury faz Fe<sub>8</sub> i Al<sub>8</sub>, i sprawdzenie możliwości otrzymania nowych izostrukturnalnych analogów oraz wszechstronne zbadanie ich właściwości. O ile dwa pierwsze cele są zrealizowane o tyle zbadanie właściwości jest ograniczone do wyznaczenia temperatur topienia, gęstości i przewodności elektrycznej.

Recenzentowi brakuje postawienia tezy (ewentualnie tez), która pozwoliłaby łatwiej zrozumieć podejście Doktoranta do przyjętego zakresu badań.

Metody, które Doktorant wykorzystuje, są prawidłowo dobrane i pozwalają na realizację tematyki pracy. W opisie metod przedstawiono rodzaj użytej aparatury oraz warunki pomiarowe. Autor użył dwóch dyfraktometrów z lampą kobaltową i miedzią. Jednak przedstawiając dyfraktogramy w dalszej części pracy nie podaje (oprócz dyfraktogramów przedstawionych na rysunkach 16, 17, 20, 21, 24 i 25) informacji o zastosowanej długości promieniowania rentgenowskiego, co prowadzi do trudności z ich analizą.

Opisując metody spektroskopii w podczerwieni precyzyjniej powinno się używać skrótu FT-IR w kontekście użytej aparatury i prezentowanych widm. Dodatkowo prezentując wyniki z pomiarów dyfuzyjnego rozpraszania (str. 63, rys. 27 i 28) przedstawienie ich w funkcji reflektanci nie jest do końca prawidłowe. Oś y powinno się przedstawiać jako współczynniki Kubelka-Munk ze względu na efekt dyfuzyjnego rozpraszania. Co prawda pozycje pasm się nie zmieniają, ale kształt

widma będzie nieco inny. Algorytm do uwzględnienia tego efektu powinien być wbudowany w oprogramowanie do analizy widm.

Na docenienie zasługuje kompleksowe podejście do problemu. Wyraża się ono zarówno określeniem wpływu substratów na przebieg syntezy badanych faz, jak i zastosowanie różnych ścieżek syntezy, a następnie określenie struktury otrzymanych materiałów w oparciu o analizę Rietvelda i wskaźnikowanie. Nie byłoby to możliwe bez zastosowania dodatkowych metod tj. spektroskopii XPS i Mössbauera.

Zbadanie właściwości elektrycznych otrzymanych faz jest istotnym elementem pracy w kontekście zastosowania ich w ogniwach. Szkoda, że pomiary przeprowadzono tylko dla dwóch głównych faz.

Do głównych osiągnięć należy zaliczyć:

- 1) Otrzymanie faz Fe<sub>8</sub> i Al<sub>8</sub> w oparciu o różne substraty i reakcje oraz określenie parametrów komórki elementarnej z przypisaniem udziału atomów dla każdej z trzech pozycji uzyskując dobre parametry dopasowania: Re, Rp, Rwp i GOF.
- 2) Potwierdzenie, że są to fazy o strukturze blokowej i oszacowanie wielkości ścieżek dyfuzyjnych.
- 3) Otrzymanie roztworów stałych na bazie Fe<sub>8</sub> i Al<sub>8</sub> wprowadzając do ich struktury atomy Ga, Cr oraz określając ich zakres homogeniczności i parametry krystalograficzne.
- 4) Wyznaczenie zależności pomiędzy zmianą składu roztworu stałego Fe(8-x)Al<sub>x</sub> a rozszerzalnością termiczną w oparciu o wysokotemperaturową analizę XRD oraz rozszerzalnością chemiczną.

## 5. Uwagi formalne, krytyczne i dyskusyjne

Poniżej podaję kilka uwag jakie pojawiły się w trakcie czytania pracy.

Autor stosuje metodę Scherrera do określenia wielkości krystalitów. Metoda ta nie uwzględnia poszerzenia profilu linii dyfrakcyjnej pochodzącego od odkształceń sieciowych. Odkształcenia te można wyznaczyć w oparciu o wzór Taylora. Całkowite poszerzenie jest sumą poszerzenia wynikającą z wielkości krystalitów i odkształcenia sieciowego. Czy Autor to uwzględnił? A co z poszerzeniem aparaturowym?

Brak pełnego opisu dyfraktogramów, tj. rodzaju zastosowanego promieniowania rentgenowskiego. Nie wiadomo na jakiej aparaturze wykonano poszczególne dyfraktogramy. Autor stosuje dwa źródła promieniowania rentgenowskiego.

Strona 38 sformułowanie: „rafinowano parametry związane z czynnikami skali...” bardziej odpowiednio wydaje się użycie sformułowania „dopasowywano parametry...”. Rafinacja w chemii oznacza co innego.

Na stronie 38, przy określaniu (udokładnianiu) struktury Fe<sub>8</sub> i Al<sub>8</sub> analizę poprawności rozwiązania, Doktorant prowadzi w oparciu o różnicę w intensywnościach refleksów. Nie podaje jednak czy chodzi o intensywność mierzoną wysokością refleksu czy intensywność integralną.

Na stronie 42 Doktorant podaje temperatury syntezy roztworów stałych. Do pełnego opisu brakuje informacji o czasie ich prowadzenia.

Na stronie 46 sformułowanie „porównano do refleksów katalogowych”. W przypadku metod spektroskopowych mam do czynienia z pasmami lub liniami spektralnymi a nie refleksami.

Na stronie 47 podpis pod rysunkiem 11 powinien dotyczyć linii Al 2p a nie Fe 2p.

Strona 50: Autor odwołuje się do wyników uzyskanych metodą Mössbauera dla roztworu stałego  $Al_{1-x}Fe_xVO_4$ , ale ich nie zamieszcza.

Strona 57-58. Nie jest jasne, dlaczego wpływ różnych reagentów na tworzenie się Al<sub>8</sub> jest analizowany z zastosowaniem różnych źródeł promieniowania X, a fazy Fe<sub>8</sub> tylko dla lampy miedziovej. Autor różnice w uzyskanych dyfraktogramach  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\kappa$ / $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wiąże z morfologią, a czy inny układ pomiarowy nie może wpływać na te różnice?

Strona 64. W ostatniej kolumnie tabeli 15 Autor podaje średnią wielkość krystalitów w jednostkach Å/nm (?). Ponadto, trudno mówić o dużym podobieństwie rozmiarów krystalitów, jeśli ich średnie wartości wahają się od 900 Å do 3260 Å.

Strona 74. Jeśli cyrkon o większym promieniu niż Fe, Al wbudowuje się w strukturę to powinien zwiększać odległości międzypłaszczyznowe, a tym samym przesuwac linie w kierunku mniejszych wartości  $2\theta$  a nie większych (?).

Strona 80. Co Autor miał na myśli pisząc „Przesunięcie pasm absorpcji przypisanym oktaedrom o około  $300\text{ cm}^{-1}$  w stronę wyższych liczb falowych...” Tu jest jakaś nieścisłość w wartości 300.

Strona 19. W tabeli 19 w ostatniej kolumnie podano objętościowy współczynnik rozszerzalności z błędną jednostką ppm/°C. Natomiast w tekście na tej stronie Autor podaje wartości rozszerzalności bez podania jednostek.

Strona 86. Czy aby na pewno opór elektryczny zmniejszył się dlatego, że atomy się ze sobą zderzają w ciele stałym?

Rozdz. 5.10. Szkoda, że wykonując obserwacje SEM nie wykonano analizy EDS, pokazującej rozkład atomów w elektrodzie.

Strona 94. Jest odwołanie do rysunku 57, który nie został zamieszczony.

W spisie literatury pominięte są całkowicie indeksy we wzorach chemicznych pojawiających się w tytułach prac.

Powyższe szczegółowe uwagi nie obniżają jednak wysokiej wartości merytorycznej całej rozprawy doktorskiej.

## 6. Wniosek końcowy

Reasumując, przedstawioną do oceny rozprawę doktorską oceniam pozytywnie. Prezentuje ona duży zakres prac eksperymentalnych z odpowiednio dobranymi technikami badawczymi. Jej Autor mgr inż. Artur Frąckowiak wykazał się ugruntowaną wiedzą w zakresie podjętej tematyki, o czym świadczy opracowana przez niego część literaturowa rozprawy oraz umiejętnością właściwego prowadzenia eksperymentów z odpowiednim doбором metod badawczych. Doktorant zrealizował założony cel pracy.

Wyrażam opinię, że przedstawiona do oceny praca doktorska spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882) i na tej podstawie wnioskuję do Rady

Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr inż. Artura Frąckowiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 18.10.2024 r.

Prof. dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń  
Przewodnicząca Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Al. Piastów 17  
70-310 Szczecin